

From Chemical Abstracts:

L1 ANSWER 1 OF 2 CA COPYRIGHT 2003 ACS on STN
ACCESSION NUMBER: 123:146116 CA
TITLE: Chemical recycling of polycarbonates
INVENTOR(S): Buysch, Hans-Josef; Schoen, Norbert; Rechner,
Johann; Kuehling, Steffen; Haehnsen, Heinrich
PATENT ASSIGNEE(S): Bayer A.-G., Germany
SOURCE: Ger., 7 pp.
CODEN: GWXXAW
DOCUMENT TYPE: Patent
LANGUAGE: German
FAMILY ACC. NUM. COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
DE 4326906	C1	19950216	DE 1993-4326906	19930811 <--
PRIORITY APPLN. INFO.:			DE 1993-4326906	19930811

AB In the title process, which is simple and energy-efficient, the polycarbonate waste is freed of contaminants, partially degraded in PhOH contg. catalysts, sepd. from insol. matter and colorants, esterified in a countercurrent stream of MeOH-(MeO)2CO azeotrope, the catalyst is optionally removed from the melt at the foot of the column, a bisphenol A-PhOH adduct is crystd. and, optionally, bisphenol A is recovered by desorption, the phenolic mother liquor is recycled to polycarbonate dissoln., (MeO)2CO is recovered from the azeotrope at the top of the esterification column and the azeotrope is recycled, PhOH is esterified with (MeO)2CO to form (PhO)2CO, which is polymd. with recovered bisphenol A to form polycarbonate, and the liberated PhOH is recycled. A block diagram of the process is included.

From Derwent World Patents Index

L1 ANSWER 2 OF 2 WPIX COPYRIGHT 2003 THOMSON DERWENT on STN
ACCESSION NUMBER: 1995-075857 [11] WPIX
DOC. NO. CPI: C1995-033737
TITLE: Chemical recycling of bisphenol-A polycarbonate - by transesterification with hydroxy cpds. and re-synthesis in the melt.
DERWENT CLASS: A23
INVENTOR(S): BUYSCH, H; HAEHNSEN, H; KUEHLING, S; RECHNER, J; SCHOEN, N
PATENT ASSIGNEE(S): (FARB) BAYER AG
COUNTRY COUNT: 1
PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG
DE 4326906	C1	19950216	(199511)*	7	<--

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
DE 4326906	C1	DE 1993-4326906	19930811

PRIORITY APPLN. INFO: DE 1993-4326906 19930811

AN 1995-075857 [11] WPIX

AB DE 4326906 C UPAB: 19950322

A process for the recycling of Bisphenol A polycarbonate (PC) by transesterification with hydroxy cpds. in a closed system comprises (a) dissolution of cleaned scrap PC in catalyst-contg. phenol and partial decomposition., (b) sepn. of insolubles and possibly colourants from the soln. (c) transesterification in a column with a counter-current of methanol/dimethyl carbonate azeotrope (M/DMC), (d) opt. removing catalyst from the molten run-off from the bottom of the column, (e) producing a Bisphenol A-phenol adduct (BPAP) by opt. repeated crystallisation, and opt. recovering BPA therefrom by desorption. (f) using the phenolic mother liquor to dissolve PC as in (a), (g) recovering DMC from the M/DMC mixt. taken from the top of column (c), (h) using the azeotrope thus obtd. For transesterification (stage c), (i) transesterification of DMC with phenol to give diphenyl carbonate (DPC), (k) sepn. of M/DMC mixts. from (g), using the azeotrope for PC transesterification and the DMC for prodn. Of DPC, (l) melt condensation of the DPC obtd. with the pure, opt. phenol-contg. BPA from (e) to give an oligomer. (m) further condensation of the oligomer to high-mol. wt. PC and (n) using the liberated phenol for the synthesis of DPC.

USE - Used for the chemical recycling of polycarbonate.

ADVANTAGE - Provides a simple, energetically favourable, closed-cycle process which enables the cleavage of scrap PC with a selectivity of up to 90% to give high-purity BPA and high yields, the synthesis of high-purity DPC from DMC and phenol with a selectivity of 99%, and the prodn. of new PC by condensation of the BPA obtd..

Dwg.1/1



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Patentschrift
⑩ DE 43 26 906 C 1

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 08 G 64/42
C 08 J 11/24
C 08 G 64/30

②1 Aktenzeichen: P 43 26 906.0-44
②2 Anmeldetag: 11. 8. 93
④3 Offenlegungstag: —
④5 Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: 16. 2. 95

DE 43 26 906 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦3 Patentinhaber:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:
Buysch, Hans-Josef, Dipl.-Chem. Dr., 47809 Krefeld, DE; Schön, Norbert, Dipl.-Chem. Dr., 47800 Krefeld, DE; Rechner, Johann, Dipl.-Chem. Dr., 47800 Krefeld, DE; Kühling, Steffen, Dipl.-Chem. Dr., 47800 Krefeld, DE; Hähnsen, Heinrich, Dipl.-Chem. Dr., 47228 Duisburg, DE

⑤6 Für die Beurteilung der Patentfähigkeit
in Betracht gezogene Druckschriften:
DE 42 20 412 A1.

- ⑤4 Verfahren zum chemischen Recycling von Polycarbonat
- ⑤7 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zum chemischen Recycling von Bisphenol A-Polycarbonat durch Umesterung mit Hydroxyverbindungen und Resynthese in der Schmelze.

DE 43 26 906 C 1

Beschreibung

Vorliegende Erfindung betrifft ein stofflich geschlossenes Verfahren zum chemischen Recycling von Bisphenol-A-Polycarbonat durch Umesterung mit Hydroxyverbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man in einem stofflich geschlossenen System

- a) gereinigte und von Begleitstoffen befreite Polycarbonatabfälle in katalysatorhaltigem Phenol löst und partiell abbaut,
- b) unlösliche Substanzen und gegebenenfalls Farbstoffe aus der Lösung abtrennt,
- c) das Polycarbonat in einer Kolonne im Gegenstrom mit Methanol-Dimethylcarbonat-Azeotrop umestert (gemäß der deutschen Patentanmeldung P 43 12 037.7(Le A 29 592),
- d) aus der am Fuß der Kolonne ablaufenden Schmelze gegebenenfalls den Katalysator entfernt,
- e) in einer gegebenenfalls mehrstufigen Kristallisation ein Bisphenol-A-Phenol-Addukt und gegebenenfalls daraus durch Desorption Bisphenol A gewinnt,
- f) die phenolische Mutterlauge zum Auflösen des Polycarbonats nach a) verwendet,
- g) aus dem am Kopf der Umesterungskolonne (unter c) entnommenem Methanol-Dimethylcarbonat-Gemisch Dimethylcarbonat gewinnt,
- h) das dabei erhaltene Azeotrop für die Umesterung c) nutzt,
- i) Dimethylcarbonat mit Phenol zu Diphenylcarbonat umestert,
- k) dabei anfallende Methanol-Dimethylcarbonat-Gemische entsprechend g) auftrennt, das Azeotrop für die Polycarbonat-Umesterung, Dimethylcarbonat für die Diphenylcarbonatsynthese nutzt,
- l) das erhaltene Diphenylcarbonat mit dem reinen bzw. phenolhaltigen Bisphenol A nach e) in einer Schmelzkondensation zunächst zu einem Oligomeren,
- m) in einer weiteren Stufe zu einem hochmolekularen Polycarbonat aufkondensiert und
- n) das dabei freiwerdende Phenol für die Synthese von Diphenylcarbonat einsetzt.

Bekanntlich kann Bisphenol-A-Polycarbonat auf verschiedene Weisen in Monomere zerlegt (und rekondensiert) werden. Nach der DOS 2 737 693 (Le A 18 290) beispielsweise wird Polycarbonat mit wäßriger Natronlauge in Natriumcarbonat und Bisphenol A-Bisnatriumsalz gespalten und mit Phosgen wieder aufkondensiert. Bei diesem Verfahren geht jedoch der gesamte Kohlensäureanteil verloren und muß durch Phosgen substituiert werden. Außerdem hat man einen hohen Natronlaugeverbrauch und Kochsalzanfall zu verzeichnen.

Den Verlust der Kohlensäure vermeidet der Vorschlag der DAS 11 55 452 zwar durch Bildung von Dialkylcarbonaten. Das Verfahren benötigt jedoch lange Reaktions- und Verweilzeiten, die Produktschädigungen nach sich ziehen, wird absatzweise durchgeführt und bietet keine Möglichkeit einer Reinigung und Rekondensation der erhaltenen Monomeren an.

Ähnliches gilt von der Lehre der DDR-PS 45 000, nach der man Polycarbonat katalysiert mit Phenol umsetzt, das Gemisch mit verdünnter Natronlauge behandelt, wobei Diphenylcarbonat unlöslich bleibt, aus der Natronlauge, mit Säuren alle phenolischen Verbindun-

gen niederschlägt und schließlich Phenol und Bisphenol A trennt. Ganz abgesehen davon, daß es sich um ein sehr aufwendiges und umständliches Verfahren handelt mit riesigen Mengen an Natronlauge, Säuren, Wasser, Lösungsmitteln, großen Apparaten und Abwassermengen, erhält man zudem (wie eine Nacharbeitung zeigt) mit Oligocarbonaten und Alkalien stark verschmutzte für eine Rekondensation völlig ungeeignete Monomere, deren Reinigung ein ungelöstes Problem darstellt. Eine technische Nutzung dieses Verfahrens ist also nicht möglich.

Demnach bestand die Aufgabe der vorliegenden Erfindung darin, ein Verfahren zu entwickeln, das es gestattet, Polycarbonat-Abfälle auf einfache und energetisch günstige Weise in kondensationsfähige Monomere zu spalten und diese wieder zu Polycarbonaten aufzubauen, wobei ein möglichst geschlossener stofflicher Kreislauf gewährt sein sollte.

Es wurde nun gefunden, daß diese Aufgabe gelöst wird, wenn man die vorstehend genannten Schritte a) bis n) durchführt.

Auf diese Weise gelingt es tatsächlich, Polycarbonate bei vollständigem Umsatz glatt in Bisphenol A und Dimethylcarbonat zu spalten mit Selektivitäten bis ca. 99%, je nach der Art und Reinheit des eingesetzten Polycarbonats Bisphenol A in hohen Ausbeuten bei hohen Reinheiten zu isolieren, Diphenylcarbonat mit Selektivitäten von 99% und hoher Reinheit aus Dimethylcarbonat und Phenol zu synthetisieren und mit dem gewonnenen Bisphenol A zu Polycarbonat zu kondensieren.

Außer den an sich üblichen geringen Substanzverlusten aus einer technischen Anlage und den notwendigen Ausschleusraten von durch den Gebrauch und technische Belastungen verdorbenen Anteilen des Polycarbonats besteht bei diesem Verfahren ein vollständiges Stoffrecycling, so daß praktisch keine weiteren Stoffe, als die im Polycarbonat schon vorhandenen, eingebracht werden müssen. Methanol und Phenol als Hilfstoffe bilden einen inneren Kreislauf.

Geeignete Polycarbonatabfälle für das erfindungsgemäße Verfahren sind vor allem solche, die im wesentlichen aus Bisphenol A vorzugsweise zu mehr als 60, besonders bevorzugt zu mehr als 85, ganz besonders bevorzugt zu mehr als 90 Mol-% aufgebaut sind. Für die Synthese dieser Polycarbonate geeignete Hydroxyverbindungen sind als Kettenabbrecher fungierende Monohydroxyverbindungen wie Monophenole und aliphatische Monoalkohole beispielsweise Phenol, tert-Butylphenol, Isononylphenol, Nonanol, Decanol, Cyclohexanol, aliphatische und aromatische Dihydroxyverbindungen wie Hexandiol-1,6, Neopentylglykol, Di- und Triglykol, Cyclohexan-dimethanol, Dodecandiol-1,12, Dianhydrosorbit, 4,4'-Dihydroxydiphenyl, 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol A), 2,4-Bis-(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, α,α' -Bis-(4-hydroxyphenyl)-p-diisopropylbenzol, 2,2-Bis-(3-chlor-4-hydroxyphenyl)-propan, 2,2-Bis-(3,5-dichlor-4-hydroxyphenyl)-propan und 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3,3,5-trimethylcyclohexan.

Die erfindungsgemäß zu spaltenden Polycarbonate können auch in üblicher Weise verzweigt sein durch den Einbau von drei- oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen.

Die zu spaltenden Polycarbonate können die üblichen Zuschläge enthalten, wie mineralische Füllstoffe z. B. Quarzmehl, Glaspulver, Glasfasern, sodann Stabilisatoren, UV-Schutzmittel, Gleitmittel, Pigmente, Farbstoffe,

ferner polymere Blendpartner, wie beispielsweise Vinylpolymerisate aus Styrol, Acrylnitril und Butadien.

Die Polycarbonatabfälle können auf verschiedene Weise vor dem Einsatz in die Umesterung gereinigt werden. Staub, Schmutz, Öle und Fette werden zweckmäßig mit Wasser, Detergentien oder Lösungsmitteln entfernt. Lack- und Metallbeschichtungen lassen sich beispielsweise mit Säuren oder Laugen ablösen (vgl. EPA 537 567 (Le A 28 638) und EPA 476 475 (Le A 27 953)).

Nach dem Auflösen von Polycarbonat in geeigneten Lösungsmitteln oder Phenol können unlösliche Zuschläge wie Glasfasern und Füllstoffe durch Filtration, Zentrifugation oder Sedimentation, lösliche Zuschläge wie Farbstoffe und durch Schädigung erzeugte färbende Verunreinigungen durch Adsorption und besondere Filter abgetrennt werden (vergleiche beispielsweise DOS 40 09 308 (Le A 27 587)). So vorbereitete und gereinigte Polycarbonate bzw. Polycarbonatlösungen, die durch Phenoleinwirkung in Gegenwart von Katalysatoren schon partiell abgebaut sind, werden dann in die Umesterungskolonne eingespeist. Auflösung und partieller Abbau der Polycarbonate kann z. B. über den Schmelzzustand in einem Extruder erfolgen, aber auch in anderen bekannten Mischvorrichtungen, Reaktionskesseln etc.

Geeignete Mischungen aus Methanol und Dimethylcarbonat, die für die Umesterung der Polycarbonate verwendet werden, sind solche, die im wesentlichen die Zusammensetzung von Azeotropen besitzen, also etwa aus 15 bis 40 Gew.-% Dimethylcarbonat und entsprechend 85 bis 60 Gew.-% Methanol bestehen, vorzugsweise aus 20 bis 35 Gew.-% Dimethylcarbonat und 80 bis 65 Gew.-% Methanol. Die Zusammensetzung der Azeotrope ist abhängig vom Druck bei der destillativen Trennung von Methanol/Dimethylcarbonat-Gemischen und kann demgemäß in den oben angegebenen Grenzen schwanken. Bei Normaldruck erhält man ein Kopfprodukt mit etwa 30 Gew.-% Dimethylcarbonat und 70 Gew.-% Methanol, bei höherem Druck sinkt der Anteil an Dimethylcarbonat und steigt bei niedrigerem.

Die Menge an Methanol im einzusetzenden Gemisch an Methanol und Dimethylcarbonat, die im unteren Teil der Umesterungskolonne eingespeist wird, soll 1,0 bis 9,0 Mol, vorzugsweise 2,0 bis 6,0 Mol, bezogen auf 1 Mol aromatische Carbonatstruktureinheiten des zu spaltenden Polycarbonats betragen.

Durch die Umesterung und Bildung von Dimethylcarbonat wird das Mischungsverhältnis Methanol/Dimethylcarbonat zu hohen Gehalten (> 40 Gew.-%, bevorzugt > 50%) an Dimethylcarbonat hin verschoben.

Dieses Gemisch wird am Kopf der Umesterungskolonne entnommen und in einer separaten kontinuierlich arbeitenden Kolonne oder direkt in einer der Umesterungskolonne aufgesetzten Trennkolonne in das Azeotrop aus ca. 70% Methanol und 30% Dimethylcarbonat auseinander destilliert, wobei reines Dimethylcarbonat als Seitenstrom entnommen werden kann.

Das in die Umesterungskolonne einzuspeisende Gemisch aus Methanol und Dimethylcarbonat kann auch noch Reste Phenol enthalten, die gegebenenfalls bei der Umesterung mit dem Phenol/Polycarbonat-Gemisch oder bei der Umesterung von Phenol mit Dimethylcarbonat zu Diphenylcarbonat mitgerissen und nicht vollständig abgetrennt wurden. Dadurch kann der Destillationsaufwand deutlich weiter reduziert werden.

Steht wegen Verlusten und Ausschleusungen von Methanol und Dimethylcarbonat nicht hinreichend Aus-

gangsmaterial an diesem Gemisch zur Verfügung, so kann auch frisches Methanol oder ein Methanol/Dimethylcarbonat-Azeotrop aus einer Anlage zur Herstellung von Dimethylcarbonat als Ergänzung in die Umesterungskolonne eingespeist werden.

Geeignete Katalysatoren für den Umesterungsschritt in der Gegenstromkolonne sind beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung P 41 41 954.5 (Le A 28 765) beschrieben.

Wie bereits auf Seite 5, Zeile 9 ff erwähnt, wird die gereinigte und gegebenenfalls schon Katalysator enthaltende Lösung von Polycarbonat in Phenol in den oberen Teil einer Umesterungskolonne gegeben und ihr von unten ein Dampfstrom aus Methanol und Dimethylcarbonat entgegengeschickt. Dieser Umesterungsschritt kann beispielsweise entsprechend der Lehre der deutschen Patentanmeldung P 43 12 037.7 (Le A 29 592) durchgeführt werden.

Wie bereits auf Seite 6, Zeile 4 ff erwähnt, wird das aus Methanol und überwiegend Dimethylcarbonat bestehende Kopfprodukt zur Gewinnung von hochprozentigem Dimethylcarbonat in einer Kolonne destilliert, wobei man beispielsweise unter Normaldruck arbeiten kann und als Kopfprodukt ein Azeotrop aus 30 Gew.-% Dimethylcarbonat und 70% Methanol erhält oder z. B. unter Drücken von bis zu 10 bar, wobei man als Kopfprodukt ein Gemisch mit wenig Dimethylcarbonat erhält (vergleiche DOS 26 07 003).

Das als Bodenfraktion der Destillationskolonne erhaltene Dimethylcarbonat, das noch Spuren Methanol (< 1%) und etwas Phenol (< 5%) enthalten kann, wird für die Herstellung von Diphenylcarbonat eingesetzt durch Umesterung mit Phenol in Gegenwart von Katalysatoren. Dabei wird in einem ersten Reaktor hauptsächlich Methylphenylcarbonat in einem zweiten Diphenylcarbonat synthetisiert. Ein geeignetes Verfahren zur Durchführung dieser Umesterung zu Diphenylcarbonat ist beispielsweise in der EPA 461 274 beschrieben.

Das auf diesem Wege erhaltene Diphenylcarbonat wird nach an sich üblichen Verfahren in Gegenwart von Katalysatoren mit Bisphenol A unter Abspaltung von Phenol umgeestert und in Polycarbonat übergeführt.

Sowohl im ersten wie im zweiten Schritt der Diphenylcarbonatsynthese werden in der Regel Methanol und nicht umgesetztes Dimethylcarbonat abdestilliert. Diese Gemische werden, da sie hochprozentig an Dimethylcarbonat sind, sinnvollerweise in der Destillationskolonne wieder in Azeotrop und Dimethylcarbonat aufgetrennt und das Kopfazeotrop aus Methanol und Dimethylcarbonat wieder in die Polycarbonatumesterung eingesetzt. Wird in der zweiten Synthesestufe, der Bildung von Diphenylcarbonat aus Methylphenylcarbonat, eine reine Disproportionierung durchgeführt und damit praktisch methanolfreies Dimethylcarbonat gewonnen, so kann dieses ohne weitere destillative Aufarbeitung direkt in die erste Stufe, die Methylphenylcarbonat-Synthese, zurückgeführt werden.

Das bei der Umesterung von Polycarbonat mit Methanol/Dimethylcarbonat erhaltene Bisphenol A verläßt als phenolische Lösung die Umesterungskolonne nach Passieren eines Abtriebs am Fuß der Kolonne zum Abtreiben von Resten Methanol und Dimethylcarbonat. Die darin enthaltenen Katalysatoren müssen weitgehend entfernt werden, da sie in der Regel die nachfolgende Kondensation mit Diphenylcarbonat unkontrolliert katalysieren oder das daraus gebildete Polycarbonat bei den nachfolgenden thermischen Belastungen oder bei späterem Gebrauch schädigen können. Außer-

dem ist eine Reinigung des Bisphenol A von Nebenprodukten erforderlich, die sich bei Gebrauch durch hydrolytische, thermische, photochemische und oxidative Schädigung des eingesetzten Polycarbonats gebildet haben. Diese Reinigung und die Abtrennung der Katalysatoren gelingt durch eine mindestens zweistufige Kristallisation oder durch Kristallisation und adsorptive Reinigung oder durch eine Behandlung der phenolischen Bisphenol A-Lösung mit wäßrigen Säuren oder Ionenaustauschern und anschließende Kristallisation. Bei der Kristallisation nutzt man die unter Kristallisation verlaufende Bildung eines 1 : 1-Addukts aus Phenol und Bisphenol A. Derartige Reinigungsschritte und Kristallisationsverfahren sind beispielsweise in der deutschen Patentanmeldung P 43 24 778.4 (Le A 29 764) beschrieben.

Für eine mehrstufige, mindestens zweistufige Kristallisation wird reines Phenol benötigt. Dieses entnimmt man dem aus der Spaltung des 1 : 1-Addukts von Bisphenol A oder aus der Polycarbonat-Synthese zurückgewonnenen oder aus dem Destillat der Bisphenol A-Mutterlauge (siehe folgenden Absatz) oder als Ergänzung für verbrauchtes und ausgeschleustes Phenol aus einem Behälter für Frischphenol.

Die aus der Kristallisation von Bisphenol A gewonnene Mutterlauge, die noch geringe Mengen Bisphenol A enthält, wird zum Lösen der vorbereiteten Polycarbonatabfälle verwendet. Je nach Reinheit des vorher umgesetzten Polycarbonates enthält die Bisphenol A-Mutterlauge auch mehr oder weniger große Mengen an Spalt- und Nebenprodukten und gefärbten Verbindungen. Damit diese sich nicht laufend aufkonzentrieren, sofern sie nicht anderswie entfernt werden können, muß ein Teil der Mutterlauge von 1 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 35 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 30 Gew.-%, abgezweigt und aufgearbeitet werden. Dies geschieht im allgemeinen durch Destillation. Das dabei abdestillierte Phenol wird dem Polycarbonataufschluß zugefügt oder für die Synthese von Diphenylcarbonat eingesetzt oder für die vorstehend erwähnte Umkristallisation von Bisphenol A. Der Rückstand der Mutterlauge destillation wird entsorgt und kann beispielsweise verbrannt oder für die Herstellung von Phenolharzen verwendet werden.

Bei der Rekondensation von Diphenylcarbonat mit Bisphenol A zum Polycarbonat wird Phenol abgespalten. Da dieses Phenol im allgemeinen sehr rein anfällt, kann es direkt für die Umesterung mit Dimethylcarbonat zu Diphenylcarbonat verwendet werden oder für die vorstehend erwähnte Umkristallisation von Bisphenol-A.

Die Polykondensation von Bisphenol A mit Diphenylcarbonat zu Polycarbonat kann nach an sich bekannten Verfahren und mit bekannten Katalysatoren durchgeführt werden (siehe Encyclopedia of Polymer Science, Vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley & Sons, Inc. (1964) und DP 1 031 512). Neuere Katalysatorsysteme werden in den europäischen Offenlegungsschriften Nr. 360 578 und 351168 sowie im US-Patent 3 442 854 vorgeschlagen.

Die Polykondensation wird unter Abdestillieren von Phenol in der Regel in zwei Schritten vollzogen, wobei im ersten Vorkondensat oder Pepolymere mit Molgewichten von etwa 3000 bis 10 000 erzeugt, die im zweiten zu Polycarbonaten mit Molgewichten von 20 000 bis 50 000 aufkondensiert werden.

Diese Polykondensationen können in speziellen

Rührkesseln, Schneckenapparaten, Scheibenreaktoren, Extrudern und in Kombinationen solcher Apparate durchgeführt werden (siehe Lc. Encyclopedia of Polymer Science und H. Schnell). Weitere Vorschläge zur apparativen Durchführung der Polykondensation finden sich in

Jpn. Kokai Tokkyo Koho 2153923 (1988)

CA 113 (1990) 133138z

Jpn. Kokai Tokkyo Koho 02153924 (1988)

CA 113 (1990) 133140u

Jpn. Kokai Tokkyo Koho 02153925 (1988)

CA 113 (1990) 133165f

Jpn. Kokai Tokkyo Koho 02153926

CA 113 (1990) 133139a und

Jpn. Kokai Tokkyo Koho 02153927

CA 113 (1990) 133137y

Das erfindungsgemäße Verfahren soll folgende beispielhafte Beschreibung erläutern (vergleiche Abbildung):

a) Von Staub, Schmutz und Fremdstoffen gesäuberte und gereinigte Teile aus mit Glasfaser verstärktem Polycarbonat werden über (1) nach (I) gefördert, dort zerkleinert, granuliert, in einem Extruder (II) mit Phenol (2 + 15), das 0,2 Gew.-% KOH (3) bezogen auf das Polycarbonat enthält, kontinuierlich angeteigt und unter Abbau bei 170 bis 190°C aufgeschmolzen, wobei der Anteil an Phenol erhöht wird, so daß eine niedrigviskose Schmelze entsteht, die

b) zu einer Filtrationseinrichtung (III) fließt, wo die Glasfaser und gegebenenfalls andere unlösliche Stoffe abgetrennt und mit Phenol nachgewaschen werden. Die gesamte, von Beginn an zugegebene Phenolmenge beträgt das 1,5fache der Polycarbonatmenge, so daß eine ca. 40%ige Lösung an Polycarbonat in Phenol vorliegt, wenn die Schmelze (III) verläßt. Der im wesentlichen aus Glasfaser und anhaftendem Phenol bestehende Filterkuchen (5) kann durch Waschen mit Lösungsmitteln, durch Ausdampfen oder auf andere Weise von Phenol befreit oder aber auch ohne weitere Aufarbeitung z. B. für die Herstellung von glasfaserverstärkten Phenolharzen verwendet werden.

Sollte die Katalysatormenge nicht ausreichen oder aber durch die Reinigung und Filtration in (III) vermindert worden sein, wird über (4) Katalysator entsprechend nachdosiert.

c) Die das Filter (III) per (6) verlassende Polycarbonat-Phenol-Schmelze wird auf den 3. Boden am Kopf einer 20bödigen Glockenbodenkolonne (IV) aufgegeben und ihr ein Dampfstrom aus 30 Gew.-% Dimethylcarbonat und 70 Gew.-% Methanol über (7) vom 3. unteren Boden der Kolonne entgegengeschickt in einer Menge von etwa dem 0,3fachen der Schmelzmenge.

In der Kolonne herrscht eine durchschnittliche Temperatur von 155°C, wobei sich durch den bei 180 bis 185°C betriebenen Umlaufverdampfer vom Fuß der Kolonne her ein nach oben fallender Temperaturgradient in der Kolonne ausbildet. Der Umsatz ist vollständig bei einer Belastung von 1 bis 1,5 kg Polycarbonatschmelze pro 1 Flüssigkeits-Hold-up und Stunde.

d) Am Fuß der Kolonne (IV) wird über (8) eine Schmelze von Bisphenol A in Phenol entnommen, die keine Polycarbonatreste mehr enthält.

Sie kann durch (8 + 10) über ein Bett (V) eines stark

sauren Ionenaustauschers aus vernetztem sulfoniertem Polystyrol geleitet werden, das die Kaliumionen quantitativ entfernt, und dann erst nach Passieren von (11+12) in die Kristallisation (VI). Dieser Weg wird hier vorgezogen.

e) Sie kann aber auch direkt über (8+9+12) der Kristallisation (VI) zugeführt werden, wenn eine Spur des Alkalkatalysators im Bisphenol A letztendlich toleriert werden kann.

Die Kristallisation wird bei dieser Variante in einfachen hintereinander geschalteten Rührbehältern (VI+VII) durchgeführt, wobei Kristalle (13) und Mutterlauge (18) im Gegenstrom geführt und die Kristalle mit Drehfiltern von der Mutterlauge getrennt werden. Nach der 2stufigen Kristallisation in (VI+VII) gelangen die Kristalle, die aus dem Bisphenol Addukt mit Phenol und anhaftendem Waschphenol bestehen, nach Aufschmelzen durch (17) in einen Desorber (VIII), in dem im Vakuum Phenol abgetrennt und die Bisphenol A-Schmelze direkt durch die Leitung (19) für eine Polycarbonat-Resynthese (XIII) zur Verfügung steht.

Das erhaltene Bisphenol A enthält kein Kalium (< 1 ppm) und besitzt eine Reinheit von 99,87%.

Das Phenol (20) aus dem Desorber (VIII) wird im wesentlichen für die zweite Kristallisationsstufe und die Reinwäsche der Kristalle verwendet. Wenn die Menge nicht ausreicht, wird weiteres Phenol (36) aus der Polycarbonatsynthese (XIII) oder als Frischphenol (35) bereitgestellt. Umgekehrt wird überschüssiges Desorberphenol über (34) für die Diphenylcarbonat-Synthese in (X) verfügbar.

f) Das die erste Kristallisationsstufe (VI) verlassende Mutterlaugengemisch mit Resten Bisphenol A, Nebenprodukten und Phenol wird (14+15+2) überwiegend in das Verfahren, nämlich die Schmelze (II) zurückgegeben. Je nach Verunreinigung werden 2 bis 8% ausgeschleust (16), davon das darin enthaltene Phenol abdestilliert und in den Verfahrenskreislauf zurückgeleitet, der Rückstand der Destillation des ausgeschleusten Teiles verbrannt oder z. B. für die Synthese von Phenolharzen verwendet.

g) Aus dem Kopf der Kolonne (IV) tritt über einen Verstärkerteil ein Gemisch aus ca. 80 Gew.-% Dimethylcarbonat, ca. 20 Gew.-% Methanol und Spuren Phenol, welches Gemisch dampfförmig durch (21) in eine bei Normaldruck betriebene Destillationskolonne (IX) gelangt, aus deren Kopf das Azeotrop aus Dimethylcarbonat und Methanol (30/70) entnommen und

h) über (7) in die Umesterungskolonne (IV) dosiert wird. Wird weiteres Azeotrop oder an Methanol verarmtes oder angereichertes Gemisch verlangt, kann es beispielsweise aus Syntheseanlagen für Dimethylcarbonat an dieser Stelle oder in die Trennkolonne (IX) eingespeist werden.

i) Nach der Abtrennung des Azeotrops in (IX) fließt am Boden der Kolonne (23) reines, gegebenenfalls eine kleine Menge (1 bis 2%) nichtstörendes Phenol enthaltendes Dimethylcarbonat ab, das als Dampf in den unteren Teil einer 20bödigen Umesterungskolonne (X) eingeleitet wird. Dem entgegen strömt über (35+34) vom 3. oberen Boden etwa die gleiche Menge an Phenol, das 0,5 Mol-% Titantetraphenolat als Katalysator enthält. Die Kolonne wird bei einer durchschnittlichen Innentemperatur von 200 bis 210°C unter Druck betrieben.

k) Das die Kolonne oben (24) verlassende Gemisch aus Dimethylcarbonat und Methanol (6 bis 10% MeOH, 90 bis 94% DMC) wird zur Azeotrop-Trennung nach (IX) zurückgeführt. Aus dem Boden der Kolonne (X) erhält man ein Gemisch aus Phenol, Methylphenylcarbonat und Diphenylcarbonat (proz. Anteile ca. 72/21/7), das etwa mittig (25) in eine zweite Umesterungskolonne (XI) mit Abtriebs- und Verstärkerteil einströmt und darin bei ca. 185°C reagiert unter weiterer Bildung von Diphenylcarbonat, durch Umesterung von Methylphenylcarbonat mit Phenol beziehungsweise durch Disproportionierung von Methylphenylcarbonat zu Diphenyl- und Dimethylcarbonat, wobei über Kopf von (XI) ein Gemisch aus Dimethylcarbonat und Methanol abgeht, das per (26) ebenfalls zwecks Auftrennung in die Kolonne (IX) gegeben wird. Im oberen Drittel der Kolonne (XI) wird ein Teil des Phenols gegebenenfalls mit etwas Dimethylcarbonat entnommen und über (27) in die Kolonne (X) geleitet. Aus dem Boden von (XI) fließt ein rohes noch Phenol und Katalysator enthaltendes Diphenylcarbonat ab (28), das in (XII) durch eine Vakuumdestillation gereinigt und für die Polycarbonatsynthese in einer Reinheit von 99,9% über die Leitung (29) verfügbar wird.

Über Kopf der Kolonne (XII) gehen noch Phenolreste per (30) in die Umesterung (X), während am Boden ein Teil des katalysatorhaltigen Sumpfes per (31+33) ausgeschleust, aufgearbeitet und gegebenenfalls entsorgt wird, der überwiegende Anteil jedoch in die Umesterungskolonne (X) fließt (32+34).

l) In dem ersten Polycarbonatkondensationsteil (XIII) wird katalytisch aus Bisphenol A (19) und Diphenylcarbonat (29) ein Vorkondensat hergestellt, wobei die überwiegende Menge des insgesamt abzuspaltenden Phenols abgetrennt (36) und für die Kristallisation (20) oder die Diphenylcarbonat-Herstellung (34) verwendet wird.

m) Das erhaltene Vorkondensat (37) gelangt in den zweiten, extruderartigen Kondensationsteil (XIV), wobei Restphenol und Diphenylcarbonat abgespalten werden (38) und in die Diphenylcarbonatsynthese (38+34) fließen. Das fertige Polycarbonat (39) mit einem eingestellten Molgewicht wird abgesponnen und granuliert.

n) Das bei der Polycarbonatsynthese abgespaltene Phenol und gegebenenfalls Diphenylcarbonat werden durch (36+38+34) überwiegend in die Kolonne (X) für die Diphenylcarbonatsynthese zurückgeleitet.

Patentanspruch

Verfahren zum chemischen Recycling von Bisphenol-A-Polycarbonat durch Umesterung mit Hydroxyverbindungen, **dadurch gekennzeichnet**, daß man in einem stofflich geschlossenen System

- a) gereinigte und von Begleitstoffen befreite Polycarbonatabfälle in katalysatorhaltigem Phenol löst und partiell abbaut,
- b) unlösliche Substanzen und gegebenenfalls Farbstoffe aus der Lösung abtrennt,
- c) das Polycarbonat in einer Kolonne im Gegenstrom mit Methanol-Dimethylcarbonat-Azeotrop umestert,
- d) aus der am Fuß der Kolonne ablaufenden

Schmelze gegebenenfalls den Katalysator entfernt,

e) in einer gegebenenfalls mehrstufigen Kristallisation ein Bisphenol-A-Phenol-Addukt und gegebenenfalls daraus durch Desorption 5 Bisphenol A gewinnt,

f) die phenolische Mutterlauge zum Auflösen des Polycarbonats nach a) verwendet,

g) aus dem am Kopf der Umesterungskolonne (unter c) entnommenem Methanol/Dimethylcarbonat-Gemisch Dimethylcarbonat gewinnt, 10

h) das dabei erhaltene Azeotrop für die Umesterung c) nutzt,

i) Dimethylcarbonat mit Phenol zu Diphenylcarbonat umestert, 15

k) dabei anfallende Methanol-Dimethylcarbonat-Gemische entsprechend g) auftrennt, das Azeotrop für die Polycarbonat-Umesterung, Dimethylcarbonat für die Diphenylcarbonatsynthese nutzt, 20

l) das erhaltene Diphenylcarbonat mit dem reinen beziehungsweise phenolhaltigen Bisphenol A nach e) in einer Schmelzkondensation zunächst zu einem Oligomeren,

m) in einer weiteren Stufe zu einem hochmolekularen Polycarbonat aufkondensiert und 25

n) das dabei freiwerdende Phenol für die Synthese von Diphenylcarbonat einsetzt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

